

Ueber anorganische Chloride als Chlortüberträger; von Alfred G. Page *).

Bei dem Versuche, Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisiren, wurde vor Jahren im Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe i. B. die chlorirende Wirkung des Molybdänchlorids wahrgenommen und die auf dieser Wirkung beruhende Anwendung dieses Körpers als Chlorüberträger von B. Aronheim**), damals Assistent an jenem Laboratorium, näher untersucht. Er fand, dafs bei Gegenwart dieses Chlorides das Benzol und seine Abkömmlinge aufserordentlich leicht Substitution erlitten, während einige vorläufige Versuche zeigten, dafs der Fettreihe angehörige Verbindungen nicht angegriffen wurden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Lothar Meyer habe ich die Fortsetzung dieser unvollendet gebliebenen Versuche nach einem erweiterten Plane unternommen, indem ich aufser dem Chloride des Molybdäns auch diejenigen zahlreicher anderer Elemente auf ihre Fähigkeit, als Chlorüberträger zu wirken, untersuchte.

Um die Möglichkeit des Vergleiches zu haben leitete ich bei jedem Versuche Chlorgas einen Tag lang in zwei mit gleichen Mengen der zu chlorirenden Substanz beschickte Kolben, deren einer aufserdem einen Zusatz des zu prüfenden Chlorüberträgers erhielt. Die von jedem der beiden Kolben aufgenommene Quantität Chlor suchte ich anfangs aus der Gewichtszunahme angenähert zu bestimmen. Dies erwies sich jedoch als trügerisch, da trotz vorgelegter Kühler zu bedeu-

*) The action of Chlorine upon Organic Bodies in Presence of Inorganic Chlorides. Inauguraldissertation. Tübingen 1884.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1400 u. 1401; 9, 1788.

tennte Mengen der Substanz mit dem Chlorwasserstoff und dem überschüssigen Chlor entwichen.

Chlorirung von Fettkörpern bei Gegenwart von Molybdänpentachlorid.

Das hierzu verwendete Molybdänpentachlorid wurde nach den Angaben von Liechti und Kempe*) dargestellt.

I. Acetylchlorid.

a) Ohne Zusatz von MoCl_5 :

Angewandt CH_3COCl 22,97 g.

Gewichtsverlust 5,48 g.

b) Bei Anwesenheit von MoCl_5 .

Das Molybdänchlorid wurde mit der Röhre, in der es aufbewahrt gewesen, nach vorherigem Oeffnen der beiden Enden in den Kolben gebracht; es löste sich sofort in der Flüssigkeit auf.

Angewandt CH_3COCl 23,15 g.

Röhre mit MoCl_5 24,07 g.

Gewichtsverlust 7,90 g.

Der Inhalt beider Kolben ging beim Fractioniren unter 51° über, es hatte also in keinem Falle eine Chloraufnahme stattgefunden.

II. Butyrylchlorid.

a) Ohne Zusatz von MoCl_5 .

Angewandt $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ 46,05 g.

b) Unter Zusatz von MoCl_5 .

Das Molybdänchlorid wurde aus der geöffneten Röhre rasch in den Kolben gegeben und die Röhre zurückgewogen.

*) Diese Annalen **169**, 344.

Angewandt $C_3H_7 \cdot COCl$ 45,95 g.

„ $MoCl_5$ 0,4 g.

In beiden Fällen trat Chlorirung der Substanz ein; die Hauptmasse bestand aus $C_3H_7Cl \cdot COCl$ (Siedepunkt 129 bis 132°), während nur eine geringe Menge einer bei 160 bis 165° siedenden Flüssigkeit erhalten wurde. Die Chlorbestimmung in letzterer ergab :

1. 0,3352 g Substanz lieferten 0,8405 AgCl = 0,29796 Cl oder 53,98 pC.
2. 0,3175 g Substanz gaben 0,711 AgCl = 0,17582 Cl oder 53,37 pC.

Hiernach ist die Substanz ein Gemisch von Körpern, welche zwei bez. drei Atome Chlor enthalten, vielleicht von $C_3H_7Cl \cdot COCl$ und $C_3H_5Cl_2 \cdot COCl$.

Merkwürdigerweise war die Ausbeute an höher chlorirtem Producte gröfser bei der nicht mit $MoCl_5$ versetzten Probe. Es scheint demnach das Molybdänpentachlorid in den Fällen, wo es nicht als Chlorüberträger fördernd wirkt, eher hindernd in den Gang der Chlorirung einzugreifen.

III. Aethylenchlorid.

Es wurden zweimal je 50 g $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ abgewogen und der einen Portion 1,48 g $MoCl_5$ zugesetzt.

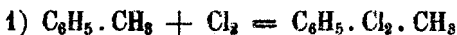
Die Resultate waren in beiden Fällen gleich, nämlich ein Gemisch von *Monochloräthylenchlorid* ($CH_2Cl \cdot CHCl_2$, Siedepunkt 115°) und wenig *Dichloräthylidenchlorid* ($CH_2Cl \cdot CCl_2$, Siedepunkt 127°), wie dies auch schon von Staedel*) beobachtet wurde. Auch hier war die Ausbeute an dem chlorreicheren Producte gröfser in dem nicht mit $MoCl_5$ beschickten Kolben.

Es wird hierdurch Aronheim's Vermuthung unterstützt, wonach Molybdänpentachlorid im Allgemeinen auf Fett-

*) Diese Annalen **195**, 180.

körper nicht in der Weise als Chlorüberträger einwirkt, wie dies bei den Benzolderivaten der Fall ist.

Es ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol je nach der Temperatur verschiedene Producte erhalten werden : in der Siedehitze Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, bei starker Abkühlung dagegen Monochlortoluol, $C_6H_4Cl \cdot CH_3$. Diese Bildung von Monochlortoluol ist durch die Annahme erklärt worden, daß ein zunächst gebildetes Additionsproduct sich in Monochlortoluol und Salzsäure umsetzt nach den Gleichungen :



Bei Gegenwart eines Chlorüberträgers erhält man aber selbst in der Siedehitze Monochlortoluol, worauf unten noch zurückgekommen werden soll.

Die Metallchloride als Chlorüberträger.

Die wenigen als Chlorüberträger bekannten Metallchloride zeigen in ihrer Handhabung solche Nachtheile, daß es von Interesse erschien, eine Reihe anderer Chloride auf ihre Wirksamkeit in dieser Richtung zu untersuchen. Von den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden konnte bei der großen Indifferenz dieser Körper Umgang genommen werden, aus den anderen Familien wurden, abgesehen von den schon bekannten $MoCl_5$ und $SbCl_5$, untersucht : $CuCl_2$, Al_2Cl_6 , $TiCl_4$, $TiCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $PbCl_2$, PCl_3 , $AsCl_3$, $BiCl_3$, Cr_2Cl_6 , $MoCl_3$, WCl_6 , S_2Cl_2 , $MnCl_2$, Fe_2Cl_6 , $CoCl_2$, $NiCl_2$. Von diesen erwiesen sich nur $MoCl_3$, Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 , $TiCl_4$ und $TiCl_3$ als wirksame Chlorüberträger.

I. Versuche mit Molybdäntrichlorid.

Das Molybdäntrichlorid wurde durch mäßiges Erhitzen des Pentachlorids im Wasserstoffstrome dargestellt.

50 g Benzol wurden mit MoCl_3 versetzt und Chlor eingeleitet. In der Kälte erfolgte keine sichtbare Einwirkung, das Molybdäntrichlorid blieb unverändert in der Flüssigkeit liegen. Sobald aber die Temperatur auf 70 bis 80° erhöht wurde, erfolgte die an der rothbraunen Färbung kenntliche Bildung von Molybdänpentachlorid und die Chlorirung des Benzols.

Demnach wirkt MoCl_3 an und für sich nicht chlorirend, wohl aber das bei 70 bis 80° aus ihm gebildete MoCl_5 . Es ist zweifellos weit bequemer, das luftbeständige Molybdäntrichlorid als Chlorüberträger zu verwenden, als das nur in zugeschmolzenen Glasröhren unverändert aufzubewahrende Pentachlorid.

II. Versuche mit Eisenchlorid.

1) In 50 g Benzol, das mit etwa 5 g wasserfreien Eisenchlorids versetzt worden war, wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Dabei mußte schliesslich auf mehr als 100° erhitzt werden, um die Masse flüssig zu erhalten. Nach dem Erkalten wurde die nunmehr feste Masse erst mit Salzsäure, sodann mit Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 225 bis 226° und bestanden somit aus *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6 .

Die Chlorirung ging glatt, gleichmäfsig und rasch vor sich, so dafs Eisenchlorid als Chlorüberträger sehr empfehlenswerth erscheint.

2) In einer ferneren Versuchsreihe wurde statt des Benzols Nitrobenzol angewendet, das von Chlor allein nicht angegriffen wird. Das Chlorgas wurde in langsamem Strome in das mit Eisenchlorid versetzte Nitrobenzol eingeleitet und der Verlauf der Reaction durch Chlorbestimmungen controlirt.

Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
 Eisenchlorid 2,08 g
 Gewichtszunahme 19,62 g.

Die Chlorbestimmungen ergaben :

1. 0,8054 g Substanz lieferten 0,4904 AgCl, entspr. 0,12117 g oder 39,67 pC. Cl.
2. 0,2959 g Substanz lieferten 0,4692 AgCl, entspr. 0,11597 g oder 39,19 pC. Cl.

III. Versuch mit Aluminiumchlorid.

Ausführung wie in II, 2.

Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
 Aluminiumchlorid 10,43 g
 Gewichtszunahme 4,97 g.

Die Chlorbestimmungen ergaben :

1. 0,4184 g Substanz lieferten 0,2404 AgCl, entspr. 0,05935 g oder 14,18 pC. Cl.
2. 0,5202 g Substanz lieferten 0,2964 AgCl, entspr. 0,07319 g oder 14,07 pC. Cl.

IV. Versuch mit Thalliumchlorür.

Angewandt : Nitrobenzol 30,0 g
 Thalliumchlorür 1,87 g
 Gewichtszunahme 14,79 g.

Das Thalliumchlorür ist in Nitrobenzol nicht löslich und wirkte für sich nicht auf dieses ein; sobald jedoch Chlor eingeleitet wurde, fand unter Gelbfärbung die Bildung von Thalliumchlorid, $TlCl_3$, statt, das die Chlorirung vermittelte.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,3215 g Substanz gaben 0,4352 AgCl, entspr. 0,10757 g oder 33,45 pC. Cl.
2. 0,3739 g Substanz gaben 0,502 AgCl, entspr. 0,12413 g oder 33,19 pC. Cl.

Einfluß der Menge des Chlorüberträgers.

Diese Versuche wurden mit Nitrobenzol und Eisenchlorid in der schon mehrfach erwähnten Weise ausgeführt.

a) Angewandt : Nitrobenzol	30,0 g
Eisenchlorid	0,228 g
Gewichtszunahme	5,522 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,2955 g Substanz lieferten 0,161 AgCl, entspr. 0,03981 g oder 13,47 pC. Cl.
2. 0,2665 g Substanz lieferten 0,1446 AgCl, entspr. 0,03574 g oder 13,45 pC. Cl.

b) Angewandt : Nitrobenzol	30,0 g
Eisenchlorid	0,71 g
Gewichtszunahme	13,35 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,2348 g Substanz gaben 0,2824 AgCl, entspr. 0,06985 g oder 29,75 pC. Cl.
2. 0,2375 g Substanz gaben 0,2884 AgCl, entspr. 0,07131 g oder 30,02 pC. Cl.

c) Angewandt : Nitrobenzol	30,0 g
Eisenchlorid	2,08 g
Gewichtszunahme	19,62 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,3054 g Substanz gaben 0,4904 AgCl, entspr. 0,12117 g oder 39,67 pC. Cl.
2. 0,2959 g Substanz gaben 0,4692 AgCl, entspr. 0,11597 g oder 39,19 pC. Cl.

d) Angewandt : Nitrobenzol	30,0 g
Eisenchlorid	7,06 g
Gewichtszunahme	26,77 g.

Ergebnisse der Chlorbestimmungen :

1. 0,2542 g Substanz lieferten 0,4882 AgCl, entspr. 0,12072 g oder 47,49 pC. Cl.
2. 0,2110 g Substanz lieferten 0,4066 AgCl, entspr. 0,10055 g oder 47,65 pC. Cl.

Das Verhältniß der angewandten Mengen an Chlorüberträger und zu chlorirender Substanz und sein Einfluß auf das Ergebniß der Chlorirung wird aus nachfolgender Zusammenstellung deutlicher.

Ver- such	Fe ₂ Cl ₃ auf 30 g auf 100 Th. Nitrobenzol		Substituirtes Chlor in Procenten der Reaktionsmasse		
			Anal. 1	Anal. 2	Mittel
a	0,228 g	0,76	18,45	18,47	18,46
b	0,721	2,40	29,75	30,02	29,88
c	2,080	6,93	39,67	39,19	39,43
d	7,065	25,53	47,49	47,65	47,57

Hieraus ist ersichtlich, daß mit der Menge des Chlorüberträgers auch die Chlorirung zunimmt, doch nicht im directen Verhältniß, denn 25 pC. führen noch nicht die vierfache Menge Chlor ein wie 0,76 pC. und nur wenig über das anderthalbfache wie 2,4 pC.

Dabei darf aber nicht übersehen werden, daß zu Anfang die Chlorirung am leichtesten stattfindet.

Die Art der Einwirkung des Chlorüberträgers scheint eine befriedigende Erklärung noch nicht gefunden zu haben. Es sind namentlich zwei Anschauungen, welche Beachtung verdienen.

Nach der ersten chlorirt der Chlorüberträger zunächst sich selbst, giebt aber das aufgenommene Chlor wieder an die zu chlorirende Substanz ab, worauf sich das Spiel der Chloraufnahme und -abgabe wiederholt. Diesen Vorgang veranschaulichen die nachstehenden Gleichungen :

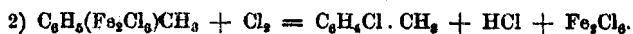
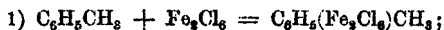
1. $\text{MoCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5$;
2. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{MoCl}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl} + \text{MoCl}_3$;
3. $\text{MoCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5$ u. s. f.

Um den Proceß der Chlorirung durch diese Hypothese zu erklären, muß man annehmen, daß weniger Energie erforderlich ist zur Ueberwindung der Anziehung, durch welche das activ auftretende Chlor an der Molekel des Chlorüberträgers festgehalten wird, als zur Lösung des Bandes, welches die zwei Atome in der Molekel des Chlorgases vereinigt. Der Chlorüberträger führt hierbei das Chlor in einen dem atomistischen ähnlichen Zustand über, in welchem die Reactionsfähigkeit des Halogens wesentlich gesteigert erscheint. Gegen diese Annahme sprechen aber die folgenden Thatsachen :

a) *der Unterschied in der Einwirkung von Chlor auf Toluol, je nach der Gegenwart oder Abwesenheit eines Chlorüberträgers.* Wenn Chlor in siedendes Toluol geleitet wird, so findet in der Methylgruppe Substitution statt. Dies zeigt, was ja auch durch andere Reactionen seine Bestätigung erhält, daß die Substitution in der Methylgruppe sich leichter vollzieht als im Benzolkerne. Danach ließe sich erwarten, daß wenn Chlor, sei es im molekularen oder im atomistischen Zustand, auf Toluol einwirkt, der Wasserstoff der Methylgruppe zunächst substituirt werde, der Wasserstoff der Phenylgruppe aber, weil weniger reactionsfähig, entweder gar nicht oder erst nach vollendeter Substitution in der Methylgruppe, dem Umtausch unterliege. Nun findet aber in Gegenwart eines Chlorüberträgers eine Umkehrung im Verhalten des Toluols gegen Chlor in der Weise statt, daß die Substitution in der Phenylgruppe beginnt und in der Methylgruppe beendet wird, eine Veränderung, die durch Annahme einer atomistisches Chlor liefernden Wirkungsweise des Chlorüberträgers nicht erklärt werden kann.

b) Ferner müßte, wenn die Einwirkung in einer einfachen Chlorabgabe seitens des Chlorüberträgers bestünde, dieser reducirt werden, wenn er bei Abwesenheit von freiem

Chlor auf die zu chlorirende Substanz einwirkt. Um dies experimentell zu prüfen, wurden 10 cbcm Benzol mit 1,82 g Fe_2Cl_6 in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen derselben war kein Druck zu bemerken, während nur sehr wenig Chlorwasserstoff entwich. Ein Theil des Benzols war verkohlt und bildete mit dem Eisenchlorid eine schwarze pechartige Masse. Weder in der Flüssigkeit noch in dem schwarzen Rückstand konnte Eisenoxydulsalz nachgewiesen werden. Somit kann die Wirkung des Eisenchlorids als Chlorüberträger nicht in einer abwechselnden Reduction desselben zu Chlorür und Rückbildung von Chlorid bestehen. Noch war festzustellen, ob nicht gelöstes Eisenchlorid, ähnlich dem Chlorblei, die Fähigkeit besitzt, Chlor aufzunehmen. Als aber 60 g Fe_2Cl_6 in 50 cbcm Wasser gelöst und mit Chlor bis zur Sättigung behandelt wurden, konnte eine erhebliche Gewichtszunahme weder bei gewöhnlicher, noch auch bei Anwendung erhöhter Temperatur festgestellt werden. Wahrscheinlicher ist mir eine zweite Annahme, nämlich daß zwischen dem Chlorüberträger und der zu chlorirenden Substanz eine Molekularaddition stattfindet und daß diese Verbindung in zweiter Linie durch Chlor zersetzt wird unter Bildung von HCl und einem gechlorten Product. Diese Reaction kann veranschaulicht werden durch die Gleichungen :



Hierin liegt eine Erklärung der Thatsache, daß bei Chlorirung eines Benzolderivats in Gegenwart eines Chlorüberträgers die Substitution zunächst in der Phenylgruppe vor sich geht, und daß überhaupt die Chlorirung eines Benzolderivats leichter geschieht als die eines Fettkörpers, da die Anlagerung des Eisenchlorids mit Vorzug an dem Benzolkern stattfindet.

Diesem Vorgang der Chlorirung analog ist vielleicht das Verhalten von Eisenchlorid gegen Wasser.

Das Eisenchlorid krystallisirt bekanntlich mit Wasser und beim Erhitzen dieser Verbindung an der Luft findet eine Umsetzung innerhalb der Molekel statt, infolge deren nicht Wasser, sondern Salzsäure entweicht und Eisenoxyd zurückbleibt. Wenn aber dieselbe wasserhaltige Verbindung in Salzsäuregas erhitzt wird, so nimmt das, wie man annehmen kann, zunächst gebildete $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ wieder Cl auf und es geht zuerst Wasser und schliesslich wasserfreies Eisenchlorid über*). Aehnlich wie gegen Wasser verhält sich das Eisenchlorid gegen Alkohol.

Ein vielleicht noch treffenderes Beispiel ist das von Gustavson**) studirte Verhalten von Aluminiumchlorid gegen Benzol. Dasselbe bildet mit dem genannten Kohlenwasserstoff eine Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6$, Bromaluminium liefert die entsprechende Bromverbindung; auf beide Körper wirkt Brom heftig ein unter Bildung von C_6Br_6 . Aehnlich verhält sich das Aluminiumchlorid gegen Toluol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, so dass wohl angenommen werden darf, dass auch Eisenchlorid entsprechende Verbindungen zu bilden vermag.

Einige weitere Versuche mit Eisenchlorid als Chlorüberträger.

1) Darstellung von *Dichlornitrobenzol*. — 75 g Nitrobenzol wurden mit 11,51 g Fe_2Cl_6 versetzt und ein rascher Chlorstrom in die Mischung geleitet. Nachdem der Kolben 35 g an Gewicht zugenommen hatte, wurde die Operation

*) Deville und Troost, Compt. rend. **53**, 920.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11, 2151.

unterbrochen. Da das Product aus Alkohol sich nicht krystallisirt, sondern flüssig abschied, wurde der Kolbeninhalt fractionirt, wobei der gröfsere Theil fest erhalten wurde. Derselbe lieferte bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff grofse Krystalle vom Schmelzpunkt 54° . Die Chlorbestimmungen hatten folgendes Ergebnifs :

- 1) 0,324 g Substanz gaben 0,4754 AgCl, entsprechend 0,11756 Cl.
- 2) 0,3642 g Substanz gaben 0,5387 AgCl, entsprechend 0,1332 Cl.

Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
Cl	36,97	36,29	36,57.

Die Substanz ist daher *Dichlornitrobenzol* ($Cl : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 3$) und zwar das von Beilstein und Kurbatow*) durch Chloriren von Nitrobenzol bei Gegenwart von $SbCl_5$ in kleinen Mengen erhaltene.

2) *Möglichst weitgehende Chlorirung von Nitrobenzol mit Eisenchlorid bei 100° .*

Angewandt : Nitrobenzol	75,00 g,
Eisenchlorid	9,56 g,
Gewichtszunahme	82,57 g.

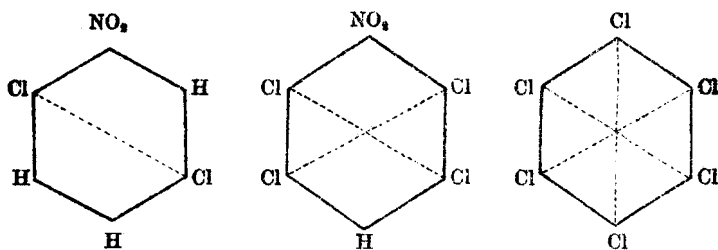
Zuletzt nahm der Kolben während eines Tages nur 0,5 g an Gewicht zu, weshalb die Reaction als beendet angesehen wurde. Die Substanz enthielt etwa 52,5 pC. Chlor und bestand daher in der Hauptsache aus *Tetrachlornitrobenzol*, welches 54 pC. Chlor enthält. Die feste Masse schmolz im siedenden Wasser und liefs sich auf diese Weise leicht auswaschen. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff lieferte Krystalle, welche bei 99° schmolzen und sich damit als *Tetrachlornitrobenzol* ($Cl : Cl : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$) erwiesen.

*) Diese Annalen 182, 103.

3) *Chlorirung von Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid und bei einer Temperatur von mehr als 100°.* — In 75 g Nitrobenzol, denen 15,48 g Fe_2Cl_6 zugesetzt waren, wurde Chlor in raschem Strom eingeleitet; der Kolben wurde zunächst im Wasserbad erwärmt, sodann aber auf einem Babo'schen Heiztrichter stärker erhitzt, wobei die in den oberen Theil des Kolbens sublimirenden farblosen Krystalle wiederholt heruntergeschmolzen wurden. Die nach beendigter Chloraufnahme feste Masse lieferte, mit Salzsäure ausgekocht und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6 (Schmelzpunkt 226°).

Es gelingt somit, Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid völlig zu chloriren *), doch geht die Einwirkung bei 100° nur bis zu $\text{C}_6\text{HCl}_4\text{NO}_2$.

Bemerkenswerth ist, daß hierbei die Chloratome stets paarweise und unter sich in p-Stellung eintreten. Das letzte zur Nitrogruppe in p-Stellung stehende Wasserstoffatom und diese selbst wird erst bei höherer Temperatur durch Chlor verdrängt, so daß nacheinander die drei durch nachstehende Schablonen veranschaulichten Verbindungen entstehen :



*) Da fast die ganze Masse des Nitrobenzols in Perchlorbenzol verwandelt wurde, so ist die Annahme ausgeschlossen, daß dasselbe aus beigemischtem Benzol entstanden sei (vgl. Laubenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1621; Beilstein und Kurbatow, diese Annalen 182, 104).

4) Die Chlorirung von Essigsäure bei Gegenwart von Eisenchlorid geht nicht besser vor sich als ohne diesen Zusatz.

5) Chlorirung von Alkohol bei Gegenwart von Eisenchlorid. — Chlor wirkt bekanntlich schon für sich lebhaft auf Alkohol ein und liefert aufser substituirten Aethanen Chloralalkoholat als Hauptproduct. Bei Gegenwart von Eisenchlorid aber verläuft die Reaction etwas verschieden, indem nicht Chloralalkoholat, sondern ein Gemisch von Chloral und Chloralhydrat erhalten wird. Ob das Eisenchlorid in diesem Fall blofs als Oxydationsmittel oder als Chlorüberträger oder vielleicht in beiden Richtungen wirkt, war nicht festzustellen, Thatsache aber ist, dafs bei Gegenwart von Fe_2Cl_6 der Alkohol viel schneller und vollständiger chlorirt wird.

Es wurden in dieser Richtung einige Versuche angestellt.

a) 150 g Alkohol wurden mit 14,48 g Fe_2Cl_6 versetzt und Chlor eingeleitet, wobei der Kolben zuerst kühl gehalten, später aber bis 100° erwärmt wurde. Zunächst entwichen grofse Quantitäten von Chloräthyl, dann kohlenensäurehaltige Gase und in der vorgelegten Natronlauge schieden sich einige Tropfen einer Flüssigkeit aus, die nach ihrem Siedepunkt $74,5^\circ$ Trichloräthan, $\text{CH}_3.\text{CCl}_3$, war. Der Alkohol absorbirte das Chlor sehr rasch und nahm, so lange er kühl gehalten war, schnell an Gewicht zu, während sich eine Schicht von wässriger Salzsäure abschied. Beim Erhitzen verminderte sich das Gewicht wieder, indem Ströme von Salzsäure entwichen. Das Gewicht des Alkohols erhöhte sich im Ganzen um 83,13 g.

Nach beendigter Reaction wurde von dem Eisenchlorid abdestillirt; der Rückstand roch nach Essigsäureäthylester. Der gröfste Theil des Destillats ging bei 94 bis 97° über, zeigte den Geruch des Chlorals, verband sich unter Erwärmung mit Wasser und lieferte mit Natronhydrat Chloroform.

Eine titrimetrische Bestimmung des Chlorals ergab folgendes :

4,719 g Substanz wurden mit 41 cbcm Normal-Natronlauge versetzt und mit Normal-Salzsäure zurücktitirt. Es waren hierzu erforderlich 9,3 cbcm, also waren 31,7 cbcm Natronlauge verbraucht, entsprechend 4,659 g oder 98,73 pC. Chloral.

Die Substanz war demnach ein Gemisch von Chloral mit sehr wenig Chloralhydrat.

49,59 g Substanz wurden ferner mit der auf Chloral berechneten Menge Wasser (5,38 g) versetzt. Unter starker Erwärmung bildete sich festes Chloralhydrat.

Ein mit Chloralalkoholat, statt Alkohol, angestellter Versuch gab ebenfalls Chloral und Chloralhydrat.

Mit 500 g Alkohol und 50 g Fe_2Cl_6 wurden dieselben Resultate wie früher erhalten. Auch bei Anwendung von 96-procentigem Weingeist und krystallisirtem Eisenchlorid sind die Ergebnisse nahe dieselben, ebenso bei Verwendung von *Thalliumchlorür* an Stelle des Eisenchlorids.

Nach den mitgetheilten Versuchen erscheinen in vielen Fällen *Eisenchlorid* und die *Chloride des Thalliums* als Chlorüberträger sehr empfehlenswerth. Mit allen geht die Chlorirung im gegebenen Falle sehr rasch und regelmäfsig vor sich. Chlorthallium bietet aber den weiteren Vorzug, von dem Reactionsproducte sich leichter trennen zu lassen, während Eisenchlorid infolge von Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände liefert.

Nachtrag.

Zu einem später angestellten Versuche wurden 400 g Alkohol von 97 pC. und 5 g, also nur 1,25 pC., krystallisirtes

Eisenchlorid, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, verwendet. Nach Einleiten von Chlor in grossem Ueberschusse wurden nach der Rectification und Zusatz der erforderlichen Wassermenge 525 g reines Chloralhydrat erhalten, welches den Anforderungen der Pharm. Germ. ed. II in Bezug auf Reinheit genügte. Ausserdem ergaben sich noch 70 g eines unreinen Productes, das zwar mit Natronlauge reichliche Mengen Chloroform gab, sich aber dabei bräunlich färbte.

Die angegebene Ausbeute an reinem Chloralhydrat übertrifft die nach der Lieben'schen Umsetzungsgleichung*) zu erwartende theoretische Menge um 61 g.

Ueber die Rinde von *Remijia Purdieana* Wedd. und ihre Alkaloïde;

von O. Hesse.

(Eingelaufen den 9. Juli 1884.)

(Hierzu Tafel I.)

Mit zunehmender Importation der *China cuprea* kam 1881 unter dem gleichen Namen in oft nicht unerheblichen Posten eine Rinde in den Handel, die sich zwar bezüglich des anatomischen Baues der wirklichen *China cupea* näherte, aber in Betreff der Qualität ihrer Alkaloïde ganz erheblich davon unterschied. War man damals noch über die botanische Abstammung der ersteren Rinde, von der bereits viele Tausende Colli nach Europa gelangt waren, im Unklaren, so war dies nicht minder der Fall mit der neuen *China cuprea*. Erst

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 307.